

アンドレーエフ反射法によるハーフメタル型ホイスラー合金 Co_{2}MnSi のスピンの分極率測定

著者	西迫 裕也, 大久保 亮成, 春森 浩平, 重田 出, 梅津 理恵, 伊藤 昌和, 小山 佳一, 貝沼 亮介, 廣井 政彦
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要=Reports of the Faculty of Science, Kagoshima University
巻	46
ページ	1-8
別言語のタイトル	Spin polarization measurements of half-metallic Heusler alloy Co_{2}MnSi by the Andreev reflection technique
URL	http://hdl.handle.net/10232/00011607

アンドレーエフ反射法によるハーフメタル型ホイスラー合金 Co_2MnSi の スピン分極率測定

Spin polarization measurements of half-metallic Heusler alloy Co_2MnSi by the Andreev reflection technique

西迫裕也¹⁾・大久保亮成²⁾・春森浩平¹⁾・重田出¹⁾・梅津理恵³⁾・伊藤昌和¹⁾・小山佳一¹⁾・貝沼亮介²⁾・
廣井政彦¹⁾

Yuya NISHISAKO¹⁾, Akinari OKUBO²⁾, Kohei HARUMORI¹⁾, Iduru SHIGETA¹⁾, Rie Y. UMETSU³⁾,
Masakazu ITO¹⁾, Keiichi KOYAMA¹⁾, Ryosuke KAINUMA²⁾ and Masahiko HIROI¹⁾

Abstract: We have measured the spin polarization of half-metallic Heusler alloy Co_2MnSi by the Andreev reflection technique. The differential conductance $G(V)$ of $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}$ junctions was measured in the temperature range between 1.5 K and 10 K. The structure of $G(V)$ became gradually smaller with the increase of temperature and disappeared above the superconducting critical temperature T_c of Pb thin films. Temperature dependence of the superconducting energy gap Δ (meV) coincides with that of the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) theory. The obtained $G(V)$ was able to be fitted very well by the modified Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) model up to the T_c . We have found the spin polarization of 52.5% for Co_2MnSi .

Keywords: Co_2MnSi , half-metal, Heusler alloy, spin polarization, Andreev reflection

1. はじめに

近年、電荷の性質だけでなく、スピンの性質を制御する「スピントロニクス」と呼ばれる分野の基礎から応用に渡る幅広い研究がなされている¹⁾。1998年に巨大磁気抵抗 (GMR) 素子を組み込んだ読み出し磁気ヘッドを使ったハードディスクドライブ (HDD) が製品化され、さらにトンネル磁気抵抗 (TMR) 素子の読み出し磁気ヘッドが開発されたことで記録密度は飛躍的に向上した。一方で、スマートフォンやタブレット PC の誕生により消費電力は飛躍的に急増している。したがって、省エネルギーの観点からも消費電力を低減するために、揮発性メモリであるダイナミックランダムアクセスメモリ (DRAM) に代わる不揮発性メモリの開発が必要不可欠である。その次世代メモリとして磁気抵抗ランダムアクセスメモリ (MRAM) の開発も行われており、DRAM と代替可能な新型 MRAM であるスピントランスマリアム (STT-MRAM) も実用化されるレベルにまで達している。これらのスピントロニクス素子の高性能化を実現するためには、電気伝導に寄与する電子のスピン分極を高める必要がある。そのスピントロニクス分野の機能性材料としてハーフメタルという特性が注目されている。ハーフメタルとは、少数スピンのフェルミ面のみにおいてエネルギーギャップが存在する物質であり、多数スピンの電子が金属的であるのに対し、少数スピンの電子は半導体的である。すなわち、ハーフメタルではフェルミ面における上向きスピン D_\uparrow と下向きスピン D_\downarrow の電子状態密度を用いて表されるスピン分極率 P の値

1) 鹿児島大学 大学院理工学研究科 物理・宇宙専攻 〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元1-21-35

Department of Physics and Astronomy, Graduate School of Science Engineering, Kagoshima University, 1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

2) 東北大学 大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉6-6-02

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, 6-6-02 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

3) 東北大学 金属材料研究所 特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

$P = (D_{\uparrow} - D_{\downarrow}) / (D_{\uparrow} + D_{\downarrow})$ が100%の物質のことである。その材料として、ダブルペロブスカイト $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ²⁾, 遷移金属酸化物 CrO_2 ³⁾, Fe_3O_4 ⁴⁾, 閃亜鉛鉱型 MnAs ⁵⁾, CrAs ⁶⁾, ホイスラー合金 NiMnSb ⁷⁾ や Co_2MnSi ⁸⁾ などがある。その中でも X_2YZ の分子式もつ典型的規則合金であるホイスラー合金⁹⁾ は、ハーフメタル¹⁰⁾ や熱電素子¹¹⁾, 形状記憶合金¹²⁾ などの応用に有望な物質である。Fig. 1(a) に示すように、ホイスラー合金 X_2YZ は X, Y 原子が遷移元素で Z 原子が sp 元素であり, $L2_1$ 型構造 (空間群 $Fm\bar{3}m$) を持ち, X 原子が $(0\ 0\ 0)$ と $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, Y 原子が $(1/4\ 1/4\ 1/4)$, Z 原子が $(3/4\ 3/4\ 3/4)$ の座標にある4つの面心立方副格子からなる。また, 原子サイトの不規則性により, Fig. 1(b) のような Y 原子と Z 原子がランダムにサイトを占有する B2型構造 (空間群 $Pm\bar{3}m$) や, 構成元素が完全にランダムに配列した Fig. 1(c) のような A2型構造 (空間群 $Im\bar{3}m$) という規則度が低くなった構造を取る場合もある。

ハーフメタル特性をもつ材料を実現するためには, キュリー温度 T_c が室温よりも十分に高い必要がある。そこで, 我々はキュリー温度が室温よりも十分に高く, 第一原理バンド計算からハーフメタルであることが予測されているホイスラー合金 Co_2MnSi に注目した⁸⁾。ホイスラー合金 Co_2MnSi は, 桜庭らが $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Al-O}/\text{Co}_2\text{MnSi}$ 構造の磁気トンネル接合 (MTJ) を作製し, 2 K において560% (スピン分極率に換算すると89%) という巨大な TMR 比を報告したハーフメタル材料である¹³⁾。本研究の目的は, $L2_1$ 規則性をもつ多結晶 Co_2MnSi の磁化特性を明らかにし, そのスピン分極率を求めることである。多結晶 Co_2MnSi を合成し, 粉末 X 線回折や磁化の測定を行う。次いで, Andreev 反射法を用いて $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}$ 接合の微分コンダクタンスの測定を行い, 拡張 Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) モデルを用いた解析からホイスラー合金のスピン分極率を見積もる¹⁴⁾。

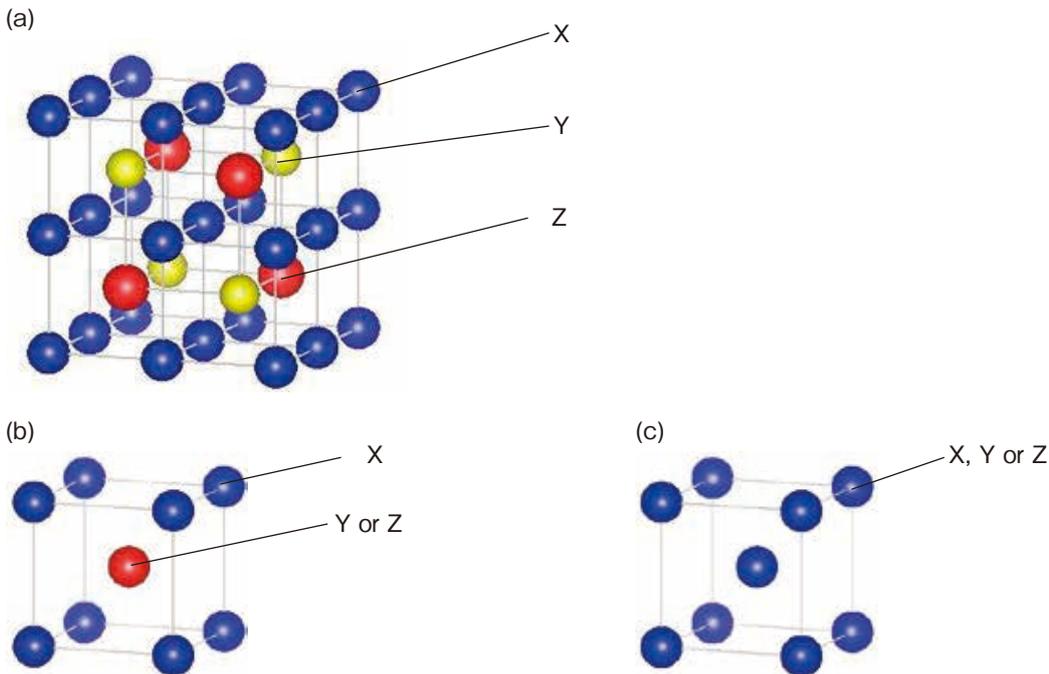


Fig. 1. ホイスラー合金の規則・不規則構造。(a) $L2_1$ 型構造。(b) B2型構造。(c) A2型構造。

2. 実験

多結晶 Co_2MnSi は, Ar 雰囲気中で高周波溶解炉を用いて作製した。その後, 1000°C で3日間アニールした試料を水中でクエンチした。合成した試料の結晶構造を評価するために, 粉末 X 線回折を行った。X 線の線源は $\text{CuK}\alpha$ 線を用い, $20^\circ \sim 120^\circ$ の 2θ の範囲で測定を行った。磁化 M の測定には, 超伝導量子干渉計 (SQUID) と試料振動式磁束計 (VSM) を使用し, 磁場 $0 \leq B \leq 7\text{ T}$ および温度 $5 \leq T \leq 1073\text{ K}$ の範囲で行った。次いで, 以下の手順でアンドレーエフ反射法によりスピン分極率を決定した。 Co_2MnSi の表面を研磨

し、直径 $0.8\ \phi$ のメタルマスクを用いて、その研磨面に厚さ $150\ \text{nm}$ のPb薄膜を成膜することで $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}$ 構造の積層型接合を作製した。そして、交流変調法によって $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}$ 接合の微分コンダクタンスを測定した。スピン分極率 P は、交流変調法によって得られた微分コンダクタンスに関する拡張BTKモデルを用いた解析によって決定した。

3. 結果と考察

多結晶 Co_2MnSi の室温での粉末X線回折の結果をFig. 2に示す。一般的にホイスラー合金は、温度の上昇に伴い $L2_1$ 型構造から $B2$ 型構造に相変態する。 (111) と (200) に代表される規則格子線を含むものは $L2_1$ 型構造、 (111) で代表される回折線が消失したものは $B2$ 型構造 (Fig. 1(b))、全ての規則格子線が消失したものは完全無秩序化した $A2$ 型構造 (Fig. 1(c)) であると判断できる¹⁾。したがって、Fig. 2からわかるように、合成した多結晶 Co_2MnSi では (111) と (200) の規則格子線が観測されていることから、Fig. 1(a)に示すような $L2_1$ 型の結晶構造であり、不純物相を含まない単相の試料が合成されていることが確認できた。また、Fig. 2の粉末X線回折データから見積もられた多結晶 Co_2MnSi の格子定数は、 $a = 0.5653\ \text{nm}$ であった。

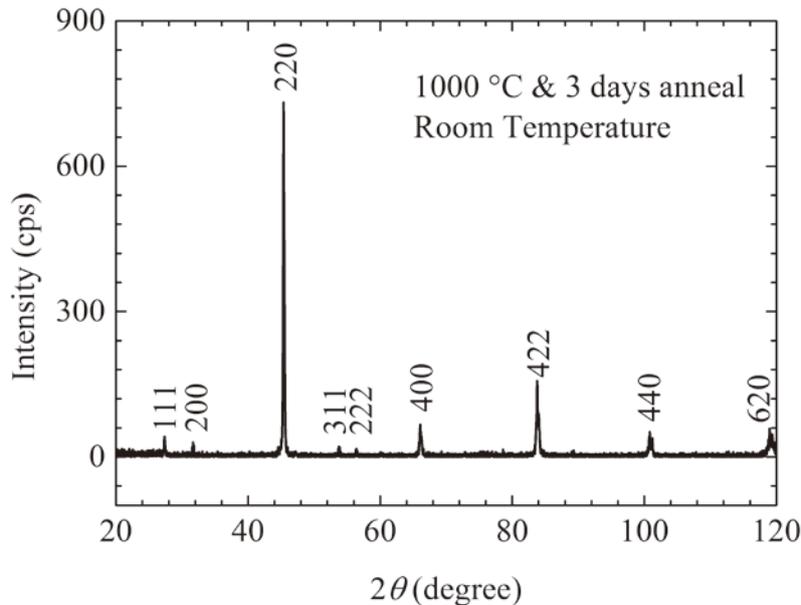


Fig. 2. Co_2MnSi の粉末X線回折パターン。全ての回折ピークに $L2_1$ 構造の指数付けができることから、合成された Co_2MnSi は $L2_1$ 構造の単相試料である。

多結晶 Co_2MnSi の磁化の磁場依存性と温度依存性の測定を行った。Fig. 3に温度 $T = 5\ \text{K}$ 、磁場 $0 \leq B \leq 7\ \text{T}$ の条件下での磁化曲線 $M(B)$ を示す。 $T = 5.0\ \text{K}$ での磁化曲線は、 $B = 0.5\ \text{T}$ でほぼ飽和し、飽和磁化は $4.99\ \mu_B/\text{f.u.}$ であることがわかった。Fig. 3に示すように、 $B = 0.5\ \text{T}$ で飽和し、磁化曲線 $M(B)$ に履歴がないことから、多結晶 Co_2MnSi は軟強磁性体であることがわかる。次に、飽和磁場である $B = 0.5\ \text{T}$ のもとで測定した $1070\ \text{K}$ までの磁化 $M(T)$ の温度依存性をFig. 4に示す。キュリー温度 T_C は、磁化曲線の一階微分の極小値から $T_C = 1025\ \text{K}$ と見積もることができた。合成した Co_2MnSi は室温より十分高い T_C をもち、その飽和磁化の値は第一原理バンド計算からハーフメタル特性をもつ Co_2MnSi で予想された $5\ \mu_B/\text{f.u.}$ に近く、Slater-Pauling 則¹⁵⁾に従うことが明らかになった。この磁化特性の測定結果は、合成した Co_2MnSi がハーフメタルである可能性を強く示唆している。

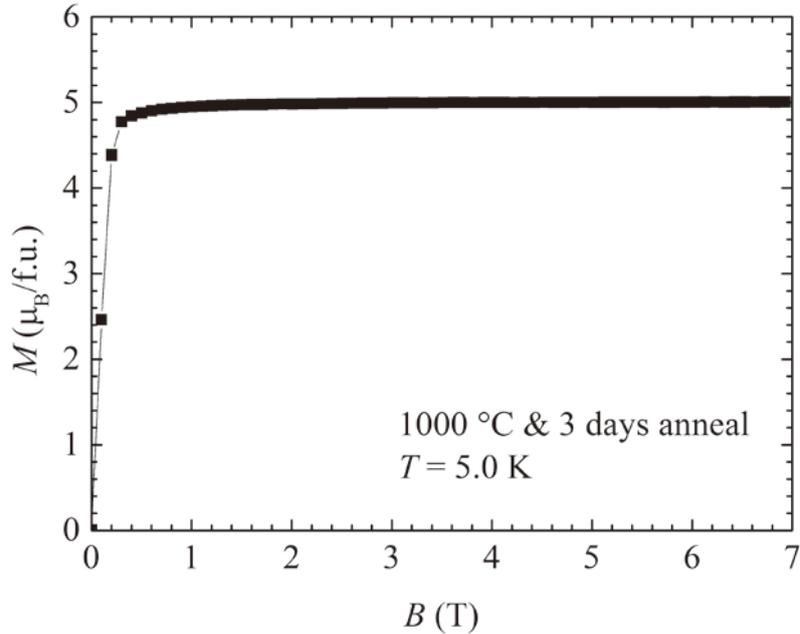


Fig. 3. Co_2MnSi の $T = 5.0 \text{ K}$ における磁化曲線 $M(H)$ 。 Co_2MnSi は $B = 0.5 \text{ T}$ で磁化がほぼ飽和しており、磁化曲線 $M(T)$ に履歴がない軟強磁性体である。

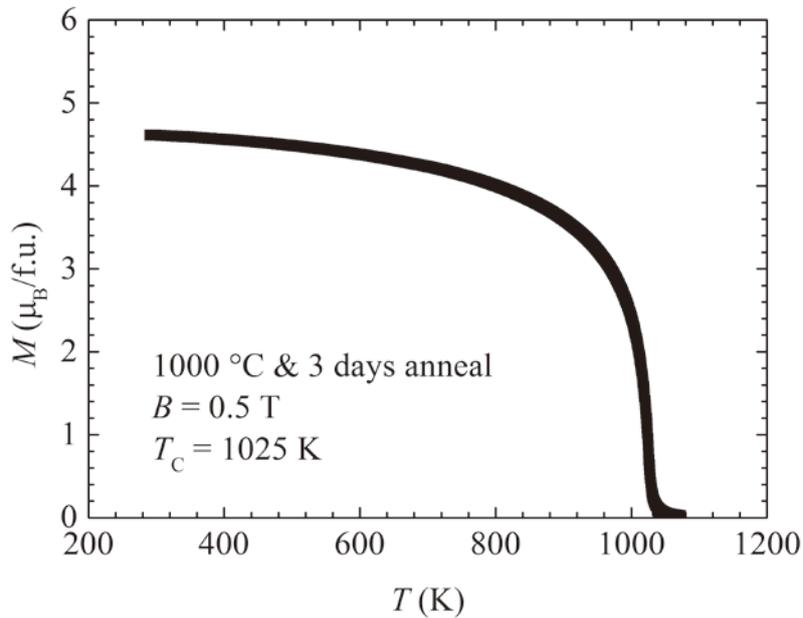


Fig.4. Co_2MnSi の $B = 0.5 \text{ T}$ における磁化 M の温度依存性。キュリー温度 $T_c = 1025 \text{ K}$ と見積もられる。

次いで、アンドレーエフ反射法を用いて、ハーフメタルになると予想されている多結晶 Co_2MnSi のスピン分極率 P を測定した。液体ヘリウムをポンピングして到達できた最低温度 $T = 1.5 \text{ K}$ から Pb 薄膜の超伝導転移温度 $T_c = 7.2 \text{ K}$ までの温度範囲で、測定から得られた規格化微分コンダクタンス $g(V) \equiv G(V)/G_n$ と、拡張 BTK 理論による解析結果を Fig. 5 に示す。ここで、 $G(V)$ は各測定温度での微分コンダクタンスを、また G_n は常伝導状態の微分コンダクタンスを表す。Fig. 5 において、白丸は実験データを、赤線は拡張 BTK 理論による解析結果を示している。ここで、解析に利用した拡張 BTK 理論の式は、非スピン分極成分 (N) と完全スピン分極成分 (H) に分けて考える必要があり、詳細は以下の通りである¹⁴⁾。有限温度 T におけるバイアス電圧 V の関数としての非スピン分極成分 (N) の電流 $I_N(V)$ は、フェルミーディ

ラック分布関数 f をエネルギー E で積分することによって得られる。つまり,

$$I_N(V) = 2eSN_{v_F} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E-V, T) - f(E, T)] [1 + A_N(E, \Delta, Z) - B_N(E, \Delta, Z)] dE$$

と表される。ここで, A はアンドレーエフ反射の確率, B は通常反射の確率, Δ は超伝導エネルギーギャップ, Z は界面でのバリアの強さ, e は電子の電荷, S は接合の有効断面積, N はフェルミエネルギーでの電子の状態密度, v_F はフェルミ速度である。さらに, 非スピン分極成分の電流 $I_N(V)$ をバイアス電圧 V で微分して得られる非スピン分極成分の微分コンダクタンス $G_N(V)$ は,

$$G_N(V) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df(E-V, T)}{dV} [1 + A_N(E, \Delta, Z) - B_N(E, \Delta, Z)] dE$$

となる。ゆえに, 絶対零度での非スピン分極成分のコンダクタンス $G_N|_{T=0}(E)$ は,

$$G_N|_{T=0}(E) = 1 + A_N - B_N$$

である。同様に, 完全スピン分極成分 (H) の電流 $I_H(V)$ は,

$$I_H(V) = 2eSN_{v_F} \int_{-\infty}^{\infty} [f(E-V, T) - f(E, T)] [1 + A_H(E, \Delta, Z) - B_H(E, \Delta, Z)] dE$$

と表される。さらに, 完全スピン分極成分の微分コンダクタンス $G_H(V)$ は,

$$G_H(V) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df(E-V, T)}{dV} [1 + A_H(E, \Delta, Z) - B_H(E, \Delta, Z)] dE$$

となるため, 絶対零度での完全分極成分の微分コンダクタンス $G_H|_{T=0}(E)$ は,

$$G_H|_{T=0}(E) = 1 + A_H - B_H$$

である。ゆえに, 強磁性体のスピン分極率を P とおくと, 非スピン分極成分の微分コンダクタンス $G_N(V)$ と完全スピン分極成分の微分コンダクタンス $G_H(V)$ を足し合わせた全微分コンダクタンス $G(V)$ は,

$$G(V) = (1 - P)G_N(V) + PG_H(V)$$

と表される。ここで, 絶対零度での非スピン分極成分の微分コンダクタンス $G_N|_{T=0}(E)$ と完全分極成分の微分コンダクタンス $G_H|_{T=0}(E)$ を Table 1 に示す。Fig. 5 からわかるように, 実験結果と拡張 BTK 理論の計算結果は良い一致を示した。拡張 BTK 理論の解析から, スピン分極率 P について最低温度 $T = 1.5 \text{ K}$ で $P = 52.5\%$ という値を得た。さらに, Pb 薄膜の超伝導エネルギーギャップ Δ は, 報告されているバルクの値 $\Delta = 1.36 \text{ meV}$ ¹⁶⁾ より小さい $\Delta = 0.77 \text{ meV}$ であった。この理由として, 成膜した Pb 薄膜の膜厚 150 nm がコーヒーレンス長 $\xi = 87 \text{ nm}$ ¹⁷⁾ と同じオーダーのため, Pb 薄膜の超伝導エネルギーギャップ Δ が本質的にバルクの値より小さくなってしまったことが考えられる。加えて, ハーフメタル型ホイスラー合金 Co_2MnSi と超伝導体 Pb の接合界面における超伝導近接効果によっても Δ の値が抑制された可能性も挙げられる。さらに, 接合界面のポテンシャルバリアー $Z = 0.05$, 実験データと理論計算の差の規格化された2乗和 $\chi^2 = 1.1 \times 10^{-6}$ であった。Fig. 5 の微分コンダクタンスの温度依存性が示しているように, 低温で見られる微分コンダクタンスの構造は, T_c より高温で消失した。したがって, 微分コンダクタンスに現れる構造は, Pb 薄膜の超伝導性に起因した現象であることが明らかになった。ゆえに, Pb 薄膜とホイスラー合金の界面で生じるアンドレーエフ反射に起因した構造であると結論付けることができる。Fig. 6 は, 超伝導ギャップ Δ の温度依存性を示している。黒丸は超伝導転移温度 T_c までの拡張 BTK モデルの解析から得られた Δ の値, 赤線は超伝導の Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論¹⁸⁾ の Δ の値を示す。Fig. 6 からわかるように, 拡張 BTK モデルと BCS 理論の値は良い一致を示した。Fig. 7 は, P の接合界面でのポテンシャルバリアー Z の依存性を示している。Fig. 7 が示しているように, $Z = 0$ のとき $P = 52.7\%$ になることが解析から明らかになった。ここで, $Z = 0$ での P の値は, $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}$ 接合の界面において Andreev 反射が 100% 生じたときの理想的なスピン分極率の値に対応することに注意が必要である。

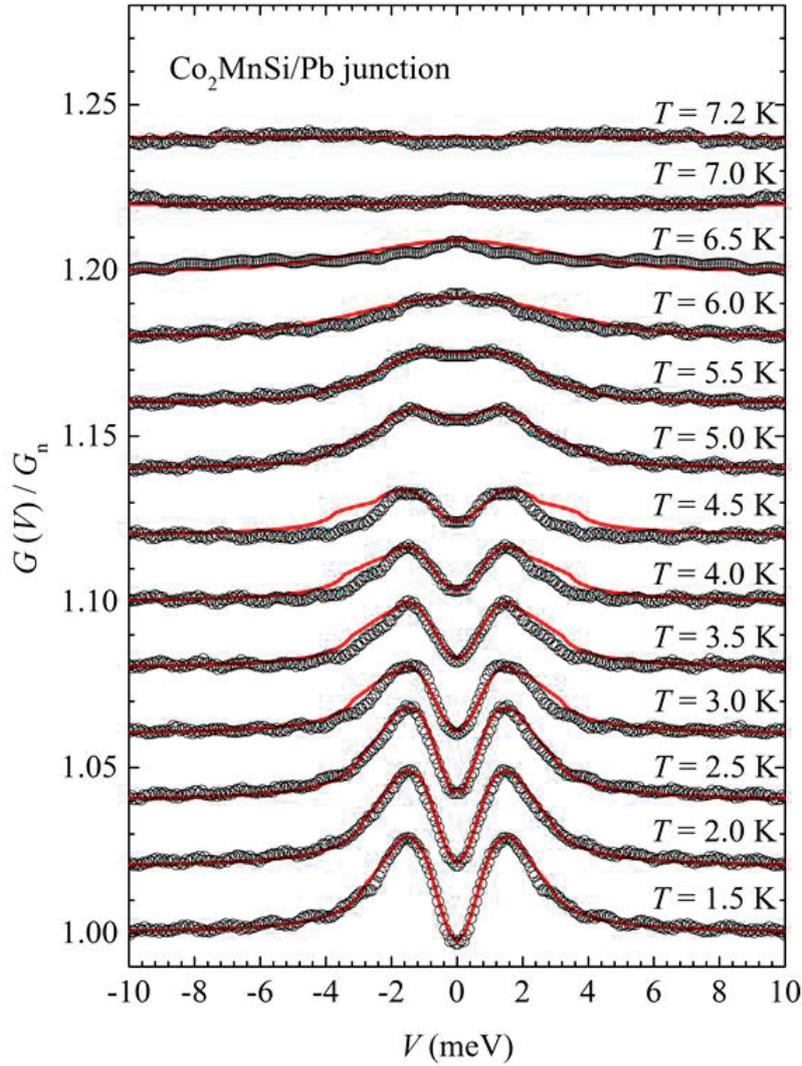


Fig. 5. Co_2MnSi の微分コンダクタンス $G(V)/G_n$ の温度依存性。Pb 薄膜の超伝導転移温度 $T_c = 7.2$ K 付近で微分コンダクタンスの構造が消失した。

Table 1. 絶対零度での非スピン分極成分の微分コンダクタンス $G_N|_{T=0}(E)$ と完全分極成分の微分コンダクタンス $G_H|_{T=0}(E)$ 。ただし、 $\beta = E/\sqrt{|\Delta^2 - E^2|}$ である。

	$ E < \Delta$	$ E \geq \Delta$
$G_N _{T=0}(E) = 1 + A_N - B_N$	$\frac{2(1 + \beta^2)}{\beta^2 + (1 + 2Z^2)^2}$	$\frac{2\beta}{1 + \beta + 2Z^2}$
$G_H _{T=0}(E) = 1 + A_H - B_H$	0	$\frac{1 + \beta(1 + 2Z^2)}{(1 + \beta)(1 + 2Z^2) + 2Z^4}$

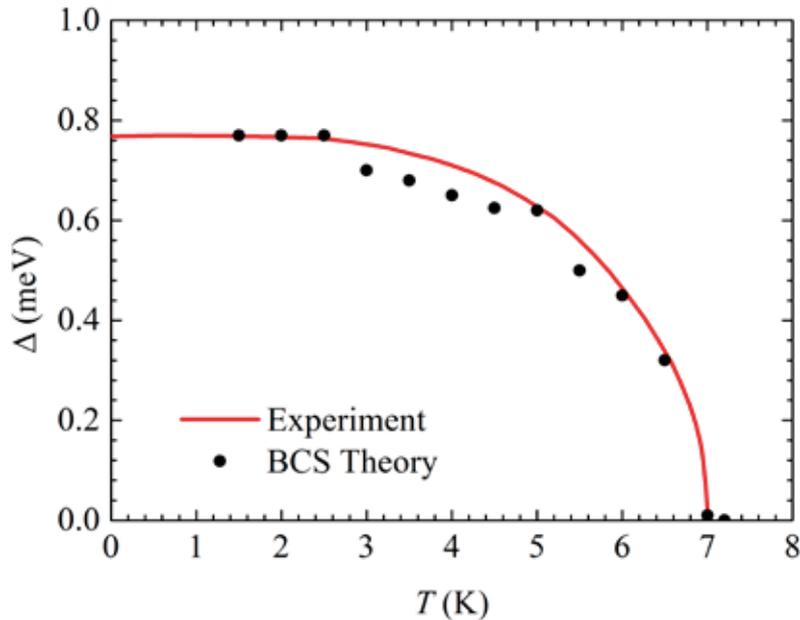


Fig. 6. Co_2MnSi の超伝導エネルギーギャップ Δ の温度依存性。実験から得られた超伝導エネルギーギャップ Δ の温度依存性は、BCS 理論と良い一致を示した。

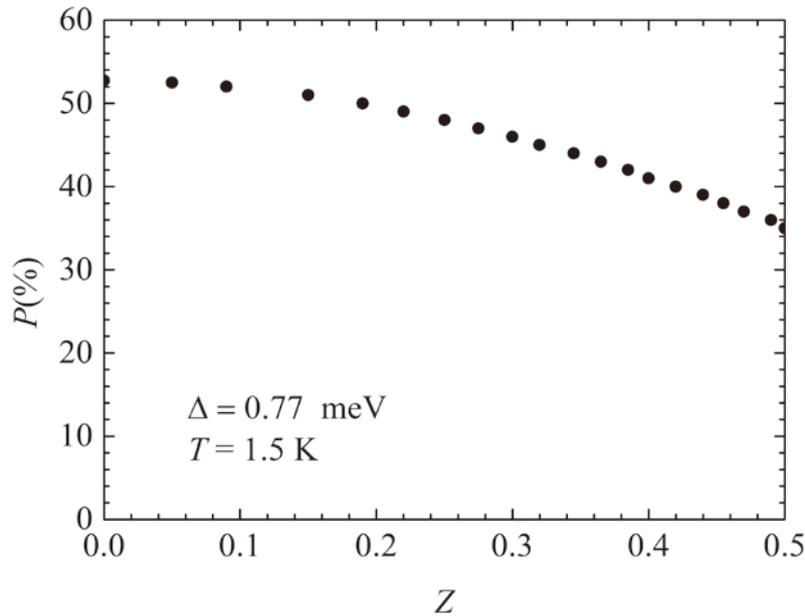


Fig. 7. Co_2MnSi のスピン分極率 P の界面ポテンシャル Z 依存性。ここで、 $Z = 0$ での P の値は、 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}$ 接合の界面において Andreev 反射が100% 生じたときの理想的なスピン分極率の値に対応する。

今回の実験では、第一原理バンド計算から予想されているほどの高いスピン分極率は得られなかった。その原因として、原子配列の乱れや近接効果による接合界面での Pb の超伝導性の抑制などの可能性が考えられる。一方で、アンドレーエフ反射法と TMR 比という測定手法によってもスピン分極率には大きな違いがある。アンドレーエフ反射法で見積もられるスピン分極率は最大でも70%程度に留まるが¹⁹⁾、TMR 比から見積もられるスピン分極率は90%を超える²⁰⁾。それぞれの測定手法によって強磁性体/超伝導体接合の形成過程が異なるため、接合界面の状態がスピン分極率に大きく依存している可能性がある。したがって、今後は接合界面の状態とスピン分極率の関係についても調べる必要があると思われる。

4. 結論

ハーフメタル型ホイスラー合金 Co_2MnSi の磁化測定とスピン分極率測定を行った。 $T = 5.0 \text{ K}$ での飽和磁化は $4.99 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ であり、第一原理バンド計算で予想される $5 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ に近い値になった。 $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{Pb}$ 接合のアンドレーエフ反射法により見積もられたスピン分極率 P は、 $P = 52.5\%$ になることが明らかになった。また、実験から得られた超伝導ギャップ Δ の温度依存性は、BCS 理論と良い一致を示した。

謝辞

本研究の磁化測定は、東北大学の超伝導量子干渉計 (SQUID) と試料振動式磁束計 (VSM) を用いて行いました。

参考文献

- 1) 鹿又 武：機能材料としてのホイスラー合金 (内田老鶴圃, 東京, 2011)。
- 2) K. L. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura: *Nature* **395** (1998) 677.
- 3) Y. Ji, G. J. Strijkers, F. Y. Yang, C. L. Chien, J. M. Byers, A. Anguelouch, G. Xiao and A. Gupta: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5585.
- 4) P. Seneor, A. Fert, J.-L. Maurice, F. Montaigne, F. Petroff and A. Vaures: *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999) 4017.
- 5) H. Akai: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3002.
- 6) H. Akinaga, T. Manago and M. Shirai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L1118.
- 7) R. A. de Groot, F. M. Muller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow: *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2024.
- 8) S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi and S. Asano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 2152.
- 9) Fr. Heusler: *Verhandl. deut. physik. Ges.* **5** (1903) 219.
- 10) J. Kubler, A.R. Williams and C.B. Sommers: *Phys. Rev. B.* **28** (1983) 1745.
- 11) Y. Nishino: *Mater. Trans.* **42** (2001) 902.
- 12) P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak: *Phil. Mag.* **49** (1984) 295.
- 13) Y. Sakuraba, M. Hattori, M. Oogane, Y. Ando, H. Kato, A. Sakuma and T. Miyazaki: *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 192508.
- 14) Y. Ji, G. J. Strijkers, F. Y. Yang and C. L. Chien: *Phys. Rev. B* **64** (2001) 224425.
- 15) I Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou: *Phys. Rev. B.* **66** (2002) 174429.
- 16) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics* 8th edition (McGraw-Hill, Singapore, 2005).
- 17) C. K. Poole, H. A. Farach and R. J. Creswick: *Handbook of Superconductivity* (A Harcourt Science and Technology Company, San Diego, 2000).
- 18) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- 19) B. S. D. Ch. S. Varaprasad, A. Rajanikanth, Y. K. Takahashi and K. Hono: *Acta Mater.* **57** (2009) 2702.
- 20) T. Ishikawa, H. Liu, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura and M. Yamamoto: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 232512.